

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-029458

(43)Date of publication of application : 31.01.1990

---

(51)Int.Cl. C08L 77/00

---

(21)Application number : 63-179096 (71)Applicant : UBE IND LTD  
TOYOTA MOTOR CORP  
TOYOTA CENTRAL RES &  
DEV LAB INC

(22)Date of filing : 20.07.1988 (72)Inventor : DEGUCHI RYUICHI  
NISHIO TAKESUMI  
OKADA AKANE

---

### (54) LOW-WARPAGE POLYAMIDE RESIN COMPOSITION

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition which can give a molding improved in dimensional stability and mechanical properties without causing deformations such as warpage by adding a fibrous filler to a polyamide resin (mixture) in which a layered silicate has been homogeneously dispersed.

CONSTITUTION: 100pts.wt. polyamide resin (mixture) (A) comprising at least 80wt.% polyamide resin (A) of an average MW of 9,000-30,000 and at most 20wt.% another polymer (e.g., PP) is mixed with 0.05-15pts.wt. layered silicate (B) of a length of a side of 0.002-1 $\mu$ m and a thickness of 6-20 $\text{\AA}$ ; (e.g., montmorillonite of a cation exchange capacity of 50-320 milliequivalent/100g), and component B is dispersed in the mixture by melt kneading so that respective sheets of component B are distant from each other by at least 20 $\text{\AA}$ ; and 20-115 pts.wt. fibrous filler (C) of an aspect ratio of 3-70 (e.g., Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> whisker of a fiber diameter of 0.1-3 $\mu$ m) is added to the obtained mixture.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-29458

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)1月31日

C 08 L 77/00

KKT

7038-4J

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑯ 発明の名称 低そり性ポリアミド樹脂組成物

⑰ 特 願 昭63-179086

⑱ 出 願 昭63(1988)7月20日

⑲ 発 明 者 出 口 隆 一 山口県宇部市大字小串1978-10 宇部興産株式会社宇部ケミカル工場内

⑲ 発 明 者 西 尾 武 純 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

⑲ 発 明 者 岡 田 茜 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

⑳ 出 願 人 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

㉑ 出 願 人 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地

㉒ 出 願 人 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

㉓ 代 理 人 弁理士 津 國 肇

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

低そり性ポリアミド樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) (A) ポリアミド樹脂またはポリアミド樹脂を含む樹脂組成物、

(B) 前記(A)成分に均一に分散された層状結晶領域および

(C) 繊維状充填物、

からなることを特徴とするポリアミド樹脂組成物、

(2) 配合割合が(A)成分100重量部に対し、(B)成分0.05~15重量部および(C)成分20~115重量部である請求項1記載のポリアミド樹脂組成物、

(3) (B)成分の均一に分散された層状結晶領域が、その一辺が0.002~1μmで、厚みが5~20Åのものであり、各々の層状結晶領域が平均的に20Å以上離れて存在している請求項1記載のポリアミド樹脂組成物、

## 3. 発明の詳細な説明

## 【発明の目的】

## (産業上の利用分野)

本発明は、成形体のそりなどの変形が実質的になく、かつ優れた機械的性質を有する成形体を得ることができるポリアミド樹脂組成物に関する。

## (従来の技術)

ポリアミド樹脂は、その成形体が優れた機械的性質を有することから、特に自動車や電気製品などの部品用の射出成形材料として幅広く利用されている。このポリアミド樹脂の利用範囲をさらに拡大するために、高剛性で特に高温時においても高い剛性を保持することができるポリアミド樹脂をベースにしたガラス繊維強化材料が提案されている(特開昭51-50960号公報、特開昭54-18854号公報および特開昭59-168058号公報参照)。

しかしながら、前記公報に記載の樹脂組成物のようにガラス繊維のみを充填したものは、射出成

形により成形した場合に成形品のそりが大きく、寸法安定性が低く、得られた成形体は要求する機能を満足に発揮するものが得られないという問題がある。

またポリアミド樹脂をベースにガラス繊維と粉末状無機物を含有し、そりや変形を減少させることのできる材料が提案されている〔特公昭55-4737号公報および特開昭51-7058号公報参照〕。しかし、これらはその特許請求の範囲からも解るようにガラス繊維の配合率が15もしくはは10重量%以下でガラス繊維以外の無機物の添加量が30または20重量%以上であり、繊維状物が少なくこれだけ無機物を入れるとガラス繊維や繊維状補強材のもつ剛性、強度および耐衝撃性に関する優れた性質が低下し、物性的に満足が行くものではなかった。

〔発明が解決しようとする問題点〕

従来のポリアミド樹脂組成物は、その成形体、特に射出成形により得られた成形体が反りなどの変形を生じることから、寸法安定性が低く、所望

## 特開平2-29458(2)

の形状の成形品を得ることができないという問題点があった。

そこで本発明は、かかる問題点を解消し、その成形体にそりなどの変形が実質的に生じることがなく、所望の形状および機械的性質の成形体を得ることができるポリアミド樹脂組成物を提供することを目的とする。

〔発明の構成〕

〔問題点を解決するための手段および発明〕

本発明のポリアミド樹脂組成物は、(A)ポリアミド樹脂またはポリアミド樹脂を含む樹脂混合物、(B)簡記(A)成分に均一分散された層状珪酸塩および(C)繊維状充填材、からなることを特徴とする。

本発明の組成物を構成する(A)成分は、ポリアミド樹脂またはポリアミド樹脂を含む樹脂混合物である。

ポリアミド樹脂とは、分子中に酸アミド結合(—CONH—)を有するものであり、具体的に、ε-カプロラクタム、γ-アミノカプロン

酸、ω-エナントラクタム、γ-アミノヘプタン酸、11-アミノウンデカン酸、9-アミノノナン酸、α-ピロリドン、α-ピペリドンなどから得られる重合体または共重合体；ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、メタキシリレンジアミンなどのジアミンとテフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸などのジカルボン酸とを重合して得られる重合体もしくは共重合体もしくはこれらのブレンド物を例示することができる。

(A)成分のポリアミド樹脂は、平均分子量が9,000〜30,000のものが好ましい。

(A)成分がポリアミド樹脂と他のポリマーとの混合体の場合に用いる他の樹脂としては、ポリプロピレン、ABS樹脂、ポリフェニレンオキサイド、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどを例示することができる。

(A)成分を混合物にする場合には、ポリアミ

ド樹脂の含有量が80重量%以上であることが好ましい。

(B)成分は、層状珪酸塩である。この(B)成分はポリアミド樹脂組成物から得られる成形体に優れた機械的性質および低そり性を付与することに資する成分である。

その形状は、通常、厚みが6〜20μmで、一辺の長さが0.002〜1mmの範囲のものが好ましい。

層状珪酸塩は(A)成分中に分散した際、それが平均的に20μm以上の層間距離を保ち、均一分散することを特徴とする。本発明において層状珪酸塩とは一辺が0.002〜1μm、厚みが6〜20μmの物質の一単位を示すものである。また、層間距離とは層状珪酸塩の平面の重心間の距離を言い、層間距離の平均値とはある層に対して最も近接する測定の間隔でない他の層との層間距離測定を行い、これをその層の層間距離とし、繰り返し何枚かの層の測定を行った後、算術平均を求めた値のことを言う。さらに均一分散

## 特開平2-29458(3)

するとは層状結晶層の一枚一枚が、もしくは平均的に厚なりが5層以下の多層物が平行に、またはランダムに、もしくは平行とランダムが混在した状態で50重量%以上が、好ましくは70重量%以上が同所的な塊を形成することなく分散する状態をいう。

このような層状結晶層の原料としては、水または/及び有機物で溶解する性質を有するものを用いるのがよく、硫酸マグネシウムまたは硫酸アルミニウムの鹽から調成される層状フィロ結晶性物を例示することができる。具体的には、モンモリロナイト、サポナイト、バイデライト、ノントロナイト、ヘクトライト、スティブンサイトなどのスメクタイト系粘土鉱物やパーミキエライト、ハロイサイトなどを例示することができる。これらは天然のものであっても、合成されたものであってもよい。これらのなかでもモンモリロナイトが好ましい。また、陽イオン交換容量は、50〜320ミリ当量/100g、より好ましくは90〜200ミリ当量/100gのものを用いるのが

よい。

かかる(B)成分の層状結晶層をポリアミド樹脂もしくはポリアミドを含む樹脂中に均一に分散させる方法については特に制限はないが、本発明の層状結晶層の原料が多層状粘土鉱物である場合には、膨潤剤と接触させて、予め層間を広げて層間にモノマーを取り込みやすくした後、ポリアミドモノマーと混合し、重合する方法(特開昭62-74957号公報参照)によってもよい。また、膨潤剤に高分子化合物を用い、予め層間を100Å以上に広げて、これをポリアミド樹脂もしくはこれを含む樹脂と溶融混練して均一に分散させる方法によってもよい。

(B)成分の配合割合は、(A)成分100重量部に対して0.05〜15重量部が好ましく、0.1〜10重量部がさらに好ましい。(B)成分の配合割合が0.05重量部未満であると、成形体のそりの防止効果や剛性、耐熱性の向上が小さくなるので好ましくなく、15重量部を超えると、樹脂組成物の流動性が著しく低下し、射出成

形の材料として適さない場合があるので好ましくない。

(C)成分は繊維状充填材である。この(C)成分はポリアミド樹脂成形体に優れた機械的性質および耐熱性を付与することに資する成分である。

(C)成分の配合割合は、(A)成分100重量部に対して好ましくは20〜115重量部であり、さらに好ましくは25〜100重量部である。(C)成分の配合割合が20重量部未満であると繊維状充填材による優れた機械的性質や熱的性質が十分でなく、耐衝撃強度も低いものとなることから好ましくなく、115重量部を超えると組成物の流動性が低下し、成形品の表面が滑らかに仕上がらず、また満足な成形品が得られない場合があるので好ましくない。

(C)成分としては、ガラス繊維、炭素繊維、ウラストナイトなどの繊維状無機充填材、窒化珪素、チタン酸カリウムなどのセラミックスカーなどを例示することができる。

(C)成分の繊維状充填材の形状などは特に制限されるものではないが、例えば、ガラス繊維および炭素繊維の場合は、繊維径が2〜20μmであるものが好ましく、さらに4〜15μmであるものが好ましい。また、アスペクト比(繊維長さ/繊維径の比)が成形体中において、3〜70になるものが好ましく、さらに5〜50になるものが好ましい。

繊維径があまり小さすぎると、その製造が困難であり、あまり大きすぎると、成形体の機械的性質、特に衝撃強さが低下するので好ましくない。また、アスペクト比があまり小さすぎると、補強効果が無く、あまり大きすぎると、成形品のそりが大きくなるために好ましくない。

ウラストナイトは前記アスペクト比が3〜70になるものが好ましく、窒化珪素、チタン酸カリウムは繊維径が0.1〜3μmのものが好ましい。

本発明の樹脂組成物には、上記(A)〜(C)成分のほかにも、その用途に応じて染料、顔料、

## 特開平2-29458(4)

成形性改良剤、粒子状補強材、可塑剤、耐熱性改良剤、発泡剤、難燃剤などを配合することができる。

本発明の樹脂組成物の製造方法は、各構成成分を均一分散させることができる方法であれば特に制限されるものではない。例えば、(B)成分の造膜性の原料が多層状粘土鉱物である場合には、(A)成分を形成するモノマーに、特開昭62-74957号公報に記載の方法で(B)成分の結晶性鉱物を混合し、重合したのち、さらに(C)成分の繊維状充填材を配合する方法、(A)および(B)成分の溶液混練物に、(C)成分を混練・配合する方法、または(A)および(B)成分からなる粉末状またはペレット状の成形物に(C)成分を配合したのち、溶液混練する方法などを適用することができる。

本発明は、ポリアミド樹脂にガラス繊維などの繊維状補強物を充填し、機械的強度および耐熱性を向上させた組成物の欠点である成形時のそり、変形などの欠点を、層状造膜性をポリアミド樹脂

中に均一分散することにより改善するものである。その理由は明らかではないが、層状造膜性をポリアミド樹脂中に均一分散させることにより、ポリアミド樹脂の結晶状態に何らかの影響を及ぼし、冷却過程における結晶化速度を均一にする効果があるためと考えられる。

## (実施例)

## 実施例1

層状造膜性の単位の厚みが平均的に9.5Åで一辺の平均長さが約0.1μmのモンモリロナイト100gを10ℓの水に分散し、これに51.2gの12-アミノドデカン酸と24mℓの濃塩基を加え、5分間攪拌したのち、濾過した。さらにこれを十分洗浄したのち、真空乾燥した。この操作により、12-アミノドデカン酸アンモニウムイオンとモンモリロナイトの複合体を調製した。複合体中の層状造膜成分は80重量%となった。また、この複合体のX線解析による測定では層間距離が18.0Åであった。

次に、攪拌機付の反応容器に、10kgのモ-

ノロラクタム、1kgの水および45kgの前記複合体を入れ、100℃で反応系内が均一な状態になるように攪拌した。さらに温度を260℃に上昇させ、15kg/cm<sup>2</sup>の加圧下で1時間攪拌した。その後、減圧し、水分を反応容器から揮発させながら、常圧下で3時間反応を行った。反応終了後、反応容器の下部ノズルから、ストランド状に取り出した反応物を水冷し、カッティングを行い、ポリアミド樹脂(平均分子量15,000)およびモンモリロナイトからなるペレットを得た。このペレットを熱水中に浸漬し、未反応のモノマー(約10%)を抽出、除去したのち、真空中で乾燥した。

その後、このペレット100.4重量部に、平均繊維径10μmのガラス繊維43重量部を添加、混合したものを、スクリーン径50mmの単軸押出し機(宇部興産製)により、溶液混練して本発明の樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物を次の条件で射出成形し、図に示された箱形状の試験片を得、これについて

そりの度合いを測定した。

## 射出成形条件

射出成形機：錦日本製鋼所製 N140BB  
シリンダー温度：C：240℃；C：270℃；C：270℃；C：270℃；ノズルヒーター270℃

射出圧力：一次圧 600kg/cm<sup>2</sup>

金型温度：移動金型80℃；固定金型80℃

射出時間：13秒

冷却時間：20秒

## そりの測定試験

そりは図4(図はそりの測定方法を説明するための図である)における寸法AおよびBを測定し、寸法Bを基準として、次式から求めた。結果を表に示す。

そり(内だおれのそり)(%)=

$$\frac{Bの長さ-Aの長さ}{Bの長さ} \times 100$$

また、得られた樹脂組成物を次の条件で射出成

## 特開平2-29458(5)

形してASTMに従う形状の試験片を得、これについて引張り降伏点強さおよび曲げ弾性率を測定した。結果を表に示す。

射出成形条件

射出成形機：東芝機械株式会社 IS-80

シリンダー設定温度：C、220℃：C、260℃：C、260℃：C、（ノズル）260℃

射出圧力：650 kg/cm<sup>2</sup>

射出時間：14秒

冷却時間：30秒

引張り降伏点強さおよび曲げ弾性率測定法

引張り降伏点強さ：ASTM-D-638

曲げ弾性率：ASTM-D-790

いずれの試験も23℃において乾燥状態で行った。

実施例2、3および比較例1～6

表に示す各構成成分（表中の各数値は重量部表示である）を用い、実施例1と同様にして樹脂組成物を得、さらに同様にして各測定試験を行った。

た、結果を表に示す。

なお、上記実施例および比較例における組成物はすべてX線回折測定の結果、結晶相含量が100%以上であった。

表より明らかなように、比較例のものでは、そりが7%以上と大きいのに対して、本実施例のものでは、それが6.1%以下であり、そりについて大幅に改良されていることが分る。

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
ポリアミド樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100
脂肪族炭素塩（原料：モノメチルロネイト）	0.4	1.7	1.6	—	—	—	—	—	—
ガラス繊維	43	43	82	43	43	43	43	83	15
マイカ	—	—	—	—	1.7	—	—	—	—
タルク	—	—	—	—	—	1.9	—	—	—
カオリン	—	—	—	—	—	—	1.7	—	51
そり (%)	6.1	5.7	6.1	8.7	8.8	8.4	8.4	8.6	7.2
引張り降伏点強さ [kg-f/cm <sup>2</sup> ]	1,780	1,720	1,970	1,770	1,760	1,760	1,710	2,040	1,170
曲げ弾性率 [kg-f/cm <sup>2</sup> ]	88,800	93,000	122,500	81,600	84,000	82,300	81,600	120,600	70,000

## 特開平2-29458(6)

## 〔発明の効果〕

本発明のポリアミド樹脂組成物は、その成形、特に射出成形により得られた成形体の戻りなどの変形を従来の組成物より大幅に改良するものである。

## 4. 図面の簡明な説明

図はその測定方法の説明図である。

